



TITLE:

ALTERNATIVE DIESELS FROM PLANT OILS AND THEIR EVALUATION OF FUEL PROPERTIES(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Sugami, Yuitsu

CITATION:

Sugami, Yuitsu. ALTERNATIVE DIESELS FROM PLANT OILS AND THEIR EVALUATION OF FUEL PROPERTIES. 京都大学, 2017, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20478>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-03-31に公開; 許諾条件により要旨は2018-03-31に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	洲上 唯一
論文題目	ALTERNATIVE DIESELS FROM PLANT OILS AND THEIR EVALUATION OF FUEL PROPERTIES (植物油からの軽油代替燃料と燃料特性評価)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、バイオディーゼルの析出物生成挙動の解明と析出物生成予測を検討するとともに、バイオディーゼルの諸問題を解決し得る植物油からの新規な軽油代替炭化水素の製造法を提案し、その反応条件について検討した結果をまとめたもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、植物油のエステル交換反応により得られるバイオディーゼル（脂肪酸メチルエステル）及び接触分解や水素化分解により得られる再生可能ディーゼル（軽油代替炭化水素）に関する既往の研究を挙げ、本研究の背景、目的、意義を述べている。</p> <p>第2章では、示差走査熱量分析及び目視法により、各結晶形態（α、β及びβ'型）のモノグリセリドを含むバイオディーゼルモデル燃料の固液平衡温度（析出温度）を測定した。これに対し、理想溶液を仮定した熱力学的な固液平衡式では実験結果が説明できなかったが、修正 UNIFAC（ドルトムント）式により推算した活量係数を考慮することにより、実験結果を精度よく予測し得ることが判明した。すなわち、脂肪酸メチルエステルのみの混合物は理想溶液として振る舞うが、モノグリセリドを含む系は非理想溶液として振る舞うことを明らかにした。</p> <p>第3章では、モノグリセリド結晶多形がバイオディーゼルの低温特性挙動に与える影響について述べている。モノグリセリドを含むバイオディーゼルモデル燃料の曇り点測定及び低温静置下での析出物の顕微鏡観察及びX線回折法による構造解析を行った。その結果、曇り点はα型モノグリセリドの析出温度に相当するが、定温静置ではより高い温度でβ'型モノグリセリドが析出するため、曇り点はバイオディーゼルの低温特性の指標として適当ではないことが明らかになった。</p> <p>第4章では、バイオディーゼルの課題の解決を目指し、菜種油の加水分解、水素添加及び脱炭酸による軽油代替炭化水素の製造法を検討した。その結果、Pd/C 触媒下、270℃/5MPa(H₂)/60 分の条件で加水分解・水素添加を行うことで不飽和脂肪酸を飽和脂肪酸へと変換し、得られた飽和脂肪酸を Pd/C 触媒下、300℃/1MPa(H₂)/120 分の条件で脱炭酸することで、最終的に 91.5mol%の炭化水素が得られることを明らかにした。また、生成物の組成は菜種油の脂肪酸組成から予想されるものとほぼ一致し、選択的な脱炭</p>			

酸反応が進行したことを見出した。加えて、得られた炭化水素の燃料特性を評価した結果、引火点や動粘度は軽油規格を満足したものの、流動点や目詰まり点などの低温特性は軽油規格を満たさなかった。しかし、軽油に対し得られた炭化水素を 20vol%まで混合したものは、全ての軽油規格を満足することを明らかにした。

第 5 章では、一般的な植物油との比較のため、炭素鎖の短い脂肪酸で構成されるココナツ油を原料とした場合の、同一条件下での反応を検討した。その結果、加水分解・水素添加の反応は菜種油と同様に進行したが、脱炭酸反応は菜種油の場合の 3 倍の処理時間を要し、炭化水素収率も 53.3 mol%まで低下した。また、得られた炭化水素の燃料特性を評価した結果、低温特性は軽油規格を満足したものの、引火点や動粘度は軽油規格を満たさなかった。しかし、軽油に対して得られた炭化水素を 30vol%まで混合したものは、全ての軽油規格を満足することを明らかにした。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた結論を整理するとともに、今後の展望について述べている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、バイオディーゼルの析出物生成挙動の解明とその予測を検討するとともに、バイオディーゼルの諸問題を解決し得る植物油からの新規な軽油代替炭化水素の製造法を提案し、その反応条件について検討した結果をまとめたもので、得られた主な成果は以下のとおりである。

- 1) モノグリセリドの各結晶形態 (α 、 β 及び β' 型) におけるバイオディーゼルモデル燃料の固液平衡温度 (析出温度) を示差走査熱量分析及び目視法により測定した。これに対し、理想溶液を仮定した固液平衡式では実験結果を説明できなかったが、修正 UNIFAC (ドルトムント) 式により推算した活量係数を考慮することにより、実験結果を精度よく予測し得ることを明らかにした。
- 2) モノグリセリドを含むバイオディーゼルモデル燃料に対し、曇り点の測定及び定温静置での析出物の観察を行った。その結果、曇り点は α 型モノグリセリドの析出温度に相当するが、定温静置ではより高い温度で β' 型モノグリセリドが析出するため、曇り点はバイオディーゼルの低温特性の指標として適切でないことが明らかになった。
- 3) 菜種油の加水分解、水素添加及び脱炭酸による軽油代替炭化水素の製造法を検討した。その結果、Pd/C 触媒下、270℃/5MPa(H_2)/60 分の条件で加水分解・水素添加を行うことで不飽和脂肪酸を飽和脂肪酸へと変換し、得られた飽和脂肪酸を Pd/C 触媒下、300℃/1MPa(H_2)/120 分の条件で脱炭酸することで、最終的に 91.5mol% の炭化水素が得られることを明らかにした。また、得られた炭化水素の燃料特性を評価し、軽油規格を満足するための軽油との混合比率を見出した。
- 4) 菜種油との比較のため、炭素鎖の短い脂肪酸で構成されるココナッツ油に対しても同一条件下での反応を検討した。その結果、加水分解・水素添加の反応は菜種油と同様に進行したが、脱炭酸反応は 3 倍の処理時間を要し、炭化水素収率も低下することを明らかにした。また、得られた炭化水素の燃料特性を評価し、軽油規格を満足するための軽油との混合比率を見出した。

以上、本論文は、モノグリセリドの結晶多形がバイオディーゼルの低温特性に与える影響を明らかにし、析出物生成の挙動を予測できることを見いだすとともに、植物油からの軽油代替炭化水素の製造法を明らかにしたもので、得られた成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 21 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 平成 30 年 3 月 31 日以降